

El efecto de la corrosión en vidrieras coloreadas

The effect of corrosion on stained glass windows

JOHANNA LEISSNER

Fraunhofer-Institut für Silicathforschung, Würzburg

ALEMANIA

Fecha de recepción: 5-III-96

Fecha de aceptación: 10-V-96

RESUMEN

Las vidrieras coloreadas pertenecen al legado cultural más importante de Europa. En las últimas décadas se ha producido en ellas un desastroso deterioro. Las maravillosas vidrieras coloreadas y sus policromías están seriamente amenazadas como obras de arte por la corrosiva influencia del ambiente. Este proceso de corrosión es muy complejo y no sólo está influido por los cambios de temperatura y de humedad, sino también por contaminantes gaseosos como el dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno u ozono, por el polvo y el aire, por microorganismos y también por interacciones sinérgicas.

Los vidrios de las vidrieras medievales se ven fuertemente afectados por estos ataques ambientales debido a su composición química, ya que contienen un porcentaje bajo de sílice y proporciones elevadas de iones modificadores (potasio y calcio). En la mayoría de los casos los fenómenos de corrosión aparecen como picaduras de la superficie donde se forman gruesas costras de corrosión que les confieren un aspecto opaco y que, por lo tanto, reduce bastante la transparencia de las vidrieras.

Con el fin de establecer un concepto de conservación y restauración, se hace necesario conocer las condiciones medioambientales a las que las vidrieras están expuestas. Con este propósito se han desarrollado vidrios modelo muy sensibles a la corrosión (llamados vidrios sensores) que poseen una composición química similar a la de las vidrieras históricas. Estos vidrios experimentan las mismas reacciones de corrosión, pero reaccionan mucho más rápidamente y se usan para estimar las tensiones debidas a la corrosión de las vidrieras a fin de dar una información básica sobre el impacto de la corrosión cuando se trabaja con vidrios históricos.

En este artículo se discuten los principios de los mecanismos de corrosión de las vidrieras, así como los factores que influyen. Se demuestra la aplicación de sensores de vidrio para la evaluación del impacto medioambiental.

SUMMARY

Stained glass windows belong to the most important cultural heritage of Europe. Within the last decades a disastrous deterioration took place. The wonderful stained glass windows and their glass paintings as pieces of art are acutely menaced by environmental corrosive influences. This corrosion process is a very complex reaction which is not only influenced by temperature and humidity changes but also by gaseous pollutants like sulfur dioxide, nitrogen oxides or ozone, by dust and air, microorganisms as well as synergetic interactions.

Strongly affected by these environmental attacks are medieval stained glasses due to their chemical composition. They have a low content in silica and high contents of modifier ions (e.g. potassium and calcium). The corrosion phenomena can range from predominantly pitting on the surface to the formation of thick corrosion crusts which are turning the panel opaque and thus reducing strongly the transparency of the windows.

In order to set up a conservation and restoration concept, it is necessary to know about the environmental conditions to which the stained glass windows are exposed. For this purpose very corrosion sensitive model glasses (so called glass sensors) were developed which have a similar chemical composition as historic stained glasses. They exhibit the same corrosion reactions but react much faster, and are now widely used to estimate corrosive stresses on stained glass windows to give basic information about the corrosive impacts which work on the historic glasses.

In this paper principle corrosion mechanisms of stained glass windows and their enhancing factors are discussed. For the evaluation of the environmental impact, the application of glass sensors is demonstrated.

1. INTRODUCCION

El vidrio coloreado siempre ha causado fascinación debido a sus colores vivos y brillantes iluminados por el sol. Por ello las vidrieras históricas pertenecen al legado cultural más importante de Europa. Sin embargo, las vidrieras medievales y sus pinturas sufren un profundo deterioro y a menudo se encuentran completamente destruidas por la influencia de la corrosión medioambiental. Al deterioro de estos objetos de arte contribuyen muchos parámetros como la humedad, los cambios de temperatura, los tratamientos inadecuados de conservación, los microorganismos, los contaminantes gaseosos y las interacciones sinérgicas. No hay duda de que se trata de un proceso de corrosión del vidrio. La razón principal reside en la baja durabilidad química de las vidrieras históricas, debido a su composición, comparada con la de los vidrios que se usan actualmente.

Con el fin de establecer un programa de restauración, es necesario disponer de un conocimiento preciso de la naturaleza de la corrosión de los vidrios y del medio ambiente en el que éstos se almacenan.

2. EL PROCESO DE CORROSIÓN

El deterioro de las vidrieras se produce por ambas caras desde que se fabrican y, aunque la velocidad de corrosión disminuye cuando los vidrios se almacenan en un museo, esto es una medida poco satisfactoria debido a que las vidrieras sólo alcanzan su total armonía en su disposición arquitectónica original. Además se producen otros problemas derivados de las capas de pintura que consisten, principalmente, en vidrios de silicato de plomo. Éstas se ven afectadas por la intemperie de la misma forma que el vidrio coloreado, pudiendo ser su resistencia mejor o peor que la del sustrato de vidrio. Incluso cuando la pintura es relativamente estable, el vidrio que se encuentra debajo se corroe y provoca la pérdida de la capa de pintura en forma de escamas. En algunos casos el vidrio coloreado es muy resistente pero la coloración negra presenta una corrosión considerable como consecuencia de una pérdida completa de la pintura. Entonces se observa una imagen en negativo de la pintura.

En general, el proceso de corrosión produce tres efectos diferentes en el vidrio:

- . pérdida de transparencia y brillo
- . pérdida de las capas de pintura
- . pérdida del material de vidrio

Las causas y las reacciones básicas de la corrosión se explican en los próximos apartados.

1. INTRODUCTION

Stained glass has always fascinated people because of its bright and vivid colours illuminated by sunlight. Therefore historical stained glass windows belong to the most important cultural heritage of Europe. However, medieval stained glasses and their paintings are suffering heavy deterioration and are often completely destroyed by environmental corrosive influences. Many parameters like humidity, temperature changes, inadequate conservation treatments, microorganisms, gaseous pollutants and synergetic interactions contribute to the deterioration of these art objects. There is no doubt that this is a corrosion process of the glass. The main reason lies in the low chemical durability of the chemical composition of historic stained glasses compared to presently used glasses.

In order to set up a restoration programme it is necessary to have a precise knowledge on the nature of glass corrosion and on the environments in which they are stored.

2. THE CORROSION PROCESS

Deterioration of stained glass windows takes place, since they were made, both indoors and outdoors although when storing the glasses in a museum environment the corrosion rate can be slowed down - a rather unsatisfactory protection measure because stained glass windows gain their sphere of harmony only in their original architectural settings. Additionally big problems occur with the paint layers which mainly consist of a lead silicate glass. They are affected by weathering in the same manner as the stained glass but the weathering resistance can be better or worse than the glass substrate. Even when the paint is relatively stable, the underlying corroding glass will loosen the paint layers into flakes. Sometimes the stained glass is very durable but the black stain shows enhanced corrosion resulting in a complete loss of the painting. A negative image of the painting is observed.

In general the corrosion process leads to three different effects on the glass:

- . loss of transparency and gloss*
- . loss of paint layers*
- . loss of glass material*

The reasons and basic reactions of corrosion will be explained in the following chapters.

2.1. fundamento de las reacciones de corrosión

Existen muchos parámetros que contribuyen al deterioro del vidrio; por lo tanto, el complejo proceso de corrosión no se conoce completamente incluso en nuestros días. Todavía se dedica un gran número de publicaciones a las investigaciones en este campo. Por ejemplo, la existencia de agua es, en casi todos los casos, necesaria para que se inicie la corrosión. En la bibliografía se describen tres caminos básicos para la reacción de corrosión: corrosión en condiciones ácida y alcalina, y en condiciones neutras. En las vidrieras la corrosión primaria se ha de considerar en medio ácido.

La reacción principal es el intercambio de iones. En este caso, los iones modificadores de red como el potasio y el calcio se intercambian por los protones procedentes de compuestos ácidos como ácido acético o ácido sulfúrico. Este proceso da lugar a la formación de una capa de gel que juega un papel importante en la conservación de las vidrieras. En la figura 1 se esquematizan las reacciones que tienen lugar.

La presencia de agua es necesaria para la reacción del vidrio con los compuestos de su entorno. En un medio normal se puede suponer que siempre hay una cierta

2.1 Principle corrosion reactions

There are many parameters which are contributing to the deterioration of glass, therefore the very complex corrosion process is not completely understood even nowadays. An enormous number of publications deals still with its investigation. For example the existence of water is in nearly all cases necessary to initiate corrosion. In the literature three basic reaction paths of corrosion are described: corrosion under acidic and alkaline conditions, and under neutral conditions. For stained glass windows primarily corrosion under acidic conditions has to be considered.

The main reaction is the exchange of ions. In this case the network modifier ions like potassium and calcium are exchanged against protons deriving from acidic compounds like acetic acid or sulfuric acid. This process leads to the formation of a gel-layer which plays an important role for the preservation of stained glass windows. In Figure 1 the reactions are seen schematically.

The presence of water is necessary for a reaction of glass with compounds from its environment. Under normal conditions it can be assumed that there is

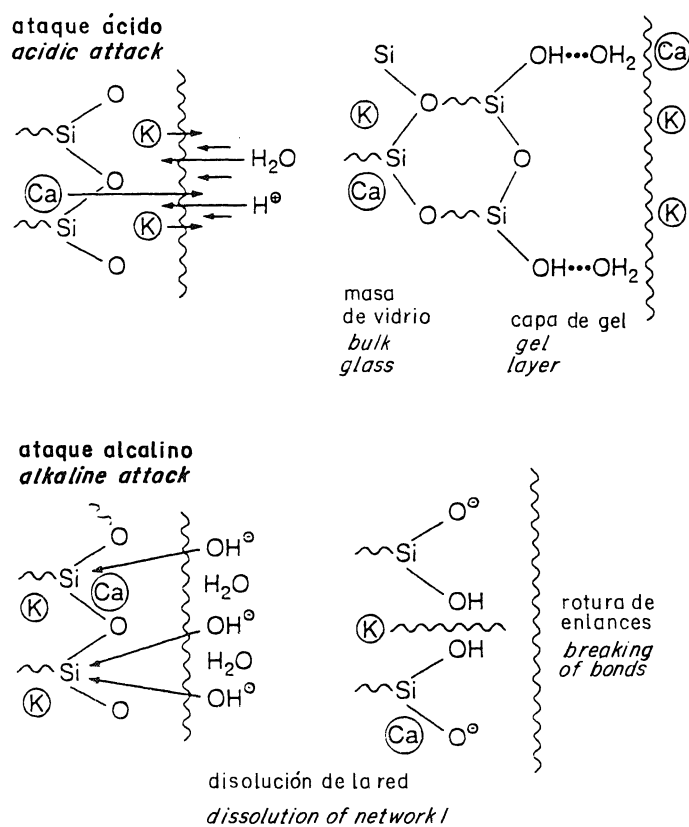


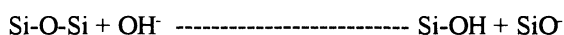
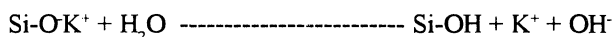
Fig. 1.- Esquema de las principales reacciones de corrosión en vidrios.

Fig. 1.- Scheme of main glass corrosion reactions.

cantidad de agua en la superficie del vidrio. La cantidad de agua depende, principalmente, de las propiedades de la superficie, de la temperatura y de la humedad relativa. Cuando esta capa de agua de la superficie del vidrio es lo suficientemente gruesa es capaz de disolver gases solubles procedentes de la atmósfera.

En la superficie del vidrio se disuelven gases ácidos como dióxido de azufre o los óxidos de nitrógeno (resultantes de las centrales de energía o de los automóviles) que inician las reacciones de intercambio iónico. Esta es la razón por la cual el deterioro de los vidrios coloreados aumenta con la contaminación medioambiental. Cuanto mayor es el contenido de iones alcalinos y alcalinotérreos en el vidrio, mayor es el número de posiciones que pueden experimentar reacciones de cambio iónico. Estos iones alcalinos y alcalinotérreos se desplazan hacia la superficie, dando lugar a una voluminosa capa de gel de sílice. Esta capa puede alcanzar, por ejemplo en un vidrio medieval, alrededor de 100 micrómetros de espesor. En esta capa de gel se producen posteriormente reacciones que pueden originar roturas y descamaciones cuando aparecen fuertes cambios de temperatura y de humedad relativa. Los iones intercambiados remanentes o bien se eliminan por arrastre, o bien forman productos de corrosión como, por ejemplo, yeso y singenita que dan lugar a una costra de corrosión más o menos densa y gruesa que provocará una disminución de la transparencia.

Existe otro mecanismo de corrosión de las vidrieras que tienen grietas y que no están expuestas a la lluvia que arrastra los productos de corrosión: en medios neutros o alcalinos se puede producir la disolución de la red del vidrio, lo que supone que se rompen los fuertes enlaces silicio-oxígeno. Los vidrios de los siglos XVII y XVIII, que contienen altas proporciones de potasio y muy bajos porcentajes de calcio, son los que se ven más afectados por este tipo de corrosión, de ahí que se les llame vidrios llorones.



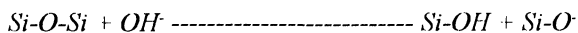
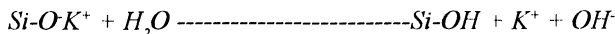
2.2. Diferentes etapas de la corrosión superficial

La corrosión superficial de las vidrieras se puede detectar en diferentes etapas. Casi todos los vidrios medievales están afectados por el tipo de corrosión descrito más arriba, aunque a veces el vidrio parezca estar inalterado. Los cambios pueden observarse claramente si el vidrio se examina con un microscopio. La figura 2 muestra esquemáticamente las principales alteraciones de las vidrieras.

always a certain amount of water at the glass surface. The quantity of water depends mainly on the surface properties, the temperature and the relative humidity. When this water layer on the glass surface is thick enough it is able to solute gases from the atmosphere.

Acid gases like sulfur dioxide or nitrogen oxides (resulting from power plants or automobiles) dissolve on the glass surface and initiate the ion exchange reactions. This is the reason for the deterioration of stained glass by increasing environmental pollution. The higher the content of alkali and earth alkali ions in the glass, the higher the number of sites which are available for ion exchange reactions. This alkali and earth alkali ions are then migrating towards the surface resulting in a voluminous gel layer of silica. This layer can reach about 100 micrometers in thickness for example in medieval glasses. In this gel layer further reactions take place which can cause cracks and flaking off when drastic temperature and relative humidity changes occur. The remaining exchanged ions are either washed off by rain or they are forming corrosion products as for example gypsum and syngenite resulting in a more or less dense and thick corrosion crust which will result in a decreasing transparency.

There is another mechanism for corrosion which is discussed also for stained glasses which have flaws and are not exposed to rain to wash off corrosion by-products: Under neutral or alkaline surroundings dissolution of the glass network can occur which means that the strong silicon oxygen bonds are breaking. Mainly affected by this type of corrosion are 17th and 18th century hollow glasses with a very high potassium content and a very low calcium content, so called weeping glasses.



2.2. Different stages of surface corrosion

Surface corrosion can be detected in different stages at the stained glass windows. Nearly all mediaeval glasses are affected by this type of corrosion described above although sometimes the glass seems to be unaltered. But if the glass is put under a microscope the changes can be seen clearly. Figure 2 shows schematically main alterations of stained glasses.

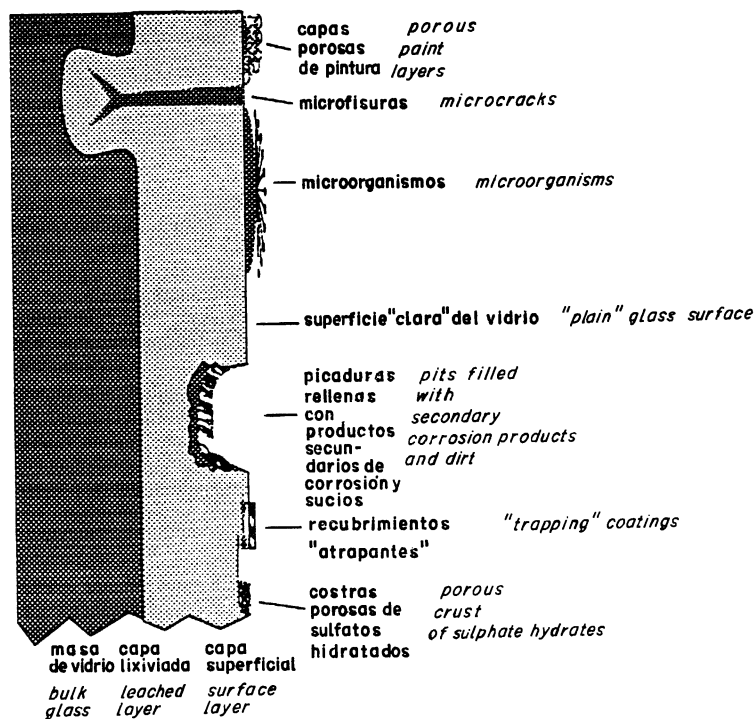


Fig. 2.- Efectos de la corrosión en vidrios.

Fig. 2.- Corrosion effects on glass.

Las micrografías (figuras 3.1 - 3.5) muestran el avance de la corrosión superficial observado con el microscopio electrónico. Los vidrios son vidrios modelo y presentan un comportamiento de corrosión idéntico y una composición química similar a la de las vidrieras medievales.

The micrographs (figures 3.1. - 3.5) show the progressing surface corrosion as seen under the electron microscope. The glasses are model glasses and exhibit identical corrosion behaviour and similar chemical composition like medieval stained glasses.

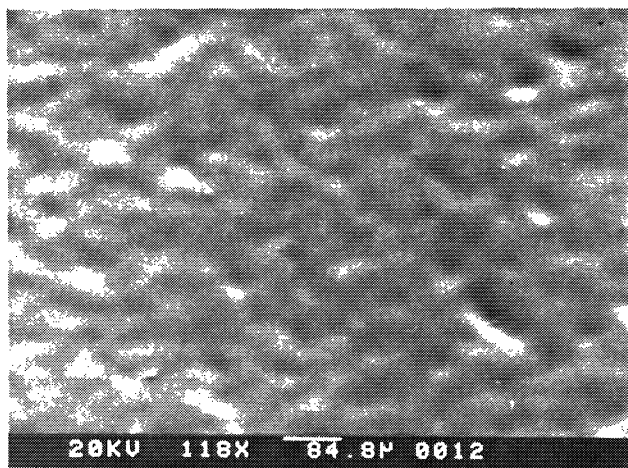


Fig. 3.1.- Superficie original del vidrio después de ser pulida al fuego.

Fig. 3.1.- Intact glass surface after fire polishing.

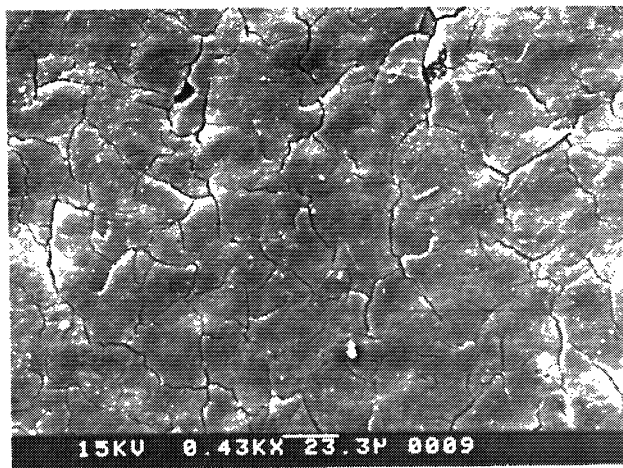


Fig. 3.2.- Microgrietas de la capa de gel.

Fig. 3.2.- Microcracking of the gel layer.

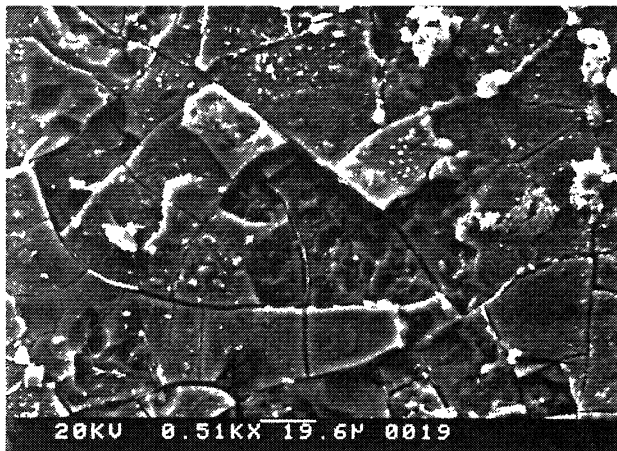


Fig. 3.3.- Pérdida parcial de la capa de gel.

Fig. 3.3.- Loss of gel layers.

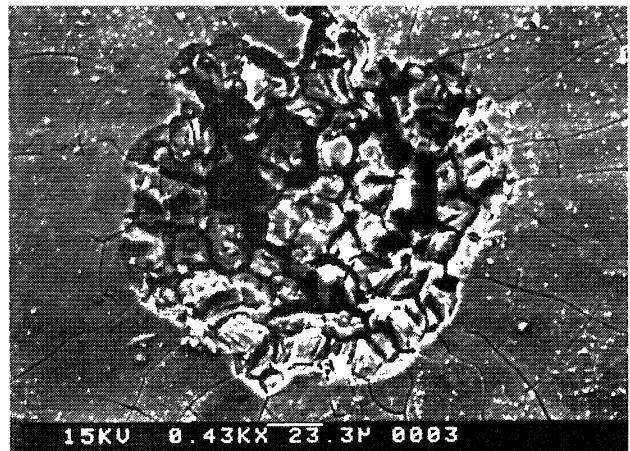


Fig. 3.4.- Etapas iniciales de la formación de picaduras.

Fig. 3.4.- Initial stages of pitting.

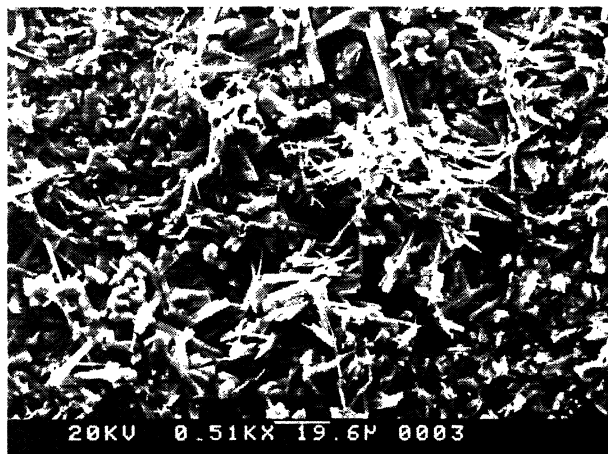


Fig. 3.5.- Costra densa de corrosión.

Fig. 3.5.- Dense corrosion crust.

2.3. Factores y efectos que aumentan la corrosión

Junto con la gran influencia del factor composición del vidrio hay otros factores que influyen en el tipo y velocidad de descomposición del vidrio:

- . proceso de fabricación del vidrio
 - propiedades superficiales
 - homogeneidad del vidrio
- . tiempo de exposición
- . condiciones ambientales
 - agua (humedad, condensación, precipitación)
 - cambios de temperatura
 - contaminación del aire

2.3. Corrosion enhancing factors and effects

Besides the main influence of the composition of the glass there are other factors which affect the type and rate of glass decomposition:

- . manufacturing process of the glass
 - surface properties
 - homogeneity of the glass
- . time of exposure
- . environmental conditions
 - water (humidity, condensation, precipitation)
 - temperature changes
 - air pollution

luz UV como causante de procesos de oxidación
deposición (polvo, hollín, grasa)

- . tratamientos previos de conservación
 - tratamientos de limpieza (mecánica y química)
 - tratamientos térmicos para consolidación de las pinturas
 - aplicación inadecuada de recubrimientos
- . ataque por microorganismos
 - líquenes, hongos, algas, bacterias
- . vibraciones
 - tráfico rodado, ferrocarriles, tráfico aéreo, temblores sísmicos

Como ya se ha mencionado anteriormente, el agua es el agente primario del ambiente que favorece la corrosión, aunque los contaminantes del aire como el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y el ozono en combinación con el agua aumentan drásticamente la velocidad de corrosión. Por un lado estos agentes inician las reacciones de intercambio iónico y por otro lado reaccionan con los iones alcalinos y alcalinotérreos eliminados. Se supone que, en un primer paso, se produce la reacción del dióxido de carbono con los productos primarios de corrosión, convirtiendo los hidróxidos producidos por el ataque del agua al vidrio en carbonatos. Este paso es el responsable de la formación de calcita que frecuentemente se encuentra en la costra de intemperie, la cual contiene, principalmente, yeso y singenita formadas por reacción con los compuestos sulfurados atmosféricos. La costra puede ser de 1 mm de espesor, blancoparduzca o incluso negruzca, muy ligera y pulverulenta, o extremadamente dura y empedernida.

El efecto del agua y de los contaminantes del aire está muy relacionado con el tiempo y con la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de exposición, mayor es la velocidad de corrosión. Los ciclos de cambios de temperatura, condensación y secado contribuyen especialmente a acelerar la corrosión. La condensación puede tener lugar en el interior de las ventanas de las iglesias, especialmente cuando en éstas se instala calefacción. Estos ciclos de condensación-secado pueden originar gotículas diminutas y discretas que después se secan. Los iones alcalinos extraídos del vidrio por las gotículas permanecen como pequeños depósitos en la superficie y actúan como núcleos, de modo que, en la siguiente fase de condensación, las gotículas se forman en los mismos puntos. Ello da lugar a soluciones de elevado pH en cada gotícula que provocan el ataque en esos puntos y podrían explicar el origen de las picaduras (ver Figura 3.4 y apartado 2.1).

*UV light causing oxidation processes
deposition (dust, soot, grease)*

- . *earlier conservation treatments*
 - cleaning treatments (mechanical and chemical)*
 - heat treatments for paint consolidation*
 - inadequate application of coatings*
- . *attack of microorganisms*
 - lichens, fungi, algae, bacteria*
- . *vibrations*
 - road, rail, air traffic, minor earth movements*

As already mentioned, water is a primary agent of the environment which enhances corrosion but nevertheless air pollutants like sulfur dioxide, nitrogen oxides and ozone in combination with water are increasing the corrosion rate drastically. On the one hand they are enhancing the ion exchange reactions and on the other side they are reacting with the released alkali and earth alkali ions. It is assumed that the first step is the reaction of carbon dioxide with the primary products of corrosion by converting the hydroxides, produced by the attack of water on glass, to carbonates. This step is responsible for the calcite frequently found in the weathering crust which contains mainly gypsum and syngenite formed through the reaction with atmospheric sulfur compounds. The crust may be up to 1 mm thick, white brownish or even blackish, very soft and powdery, or extremely hard and flinty.

The effect of water and air pollutants are very much linked to time and temperature. The higher the temperature and the time of exposure, the higher the corrosion rate. Especially cycles of temperature changes and condensation and drying are contributing to a faster corrosion. Condensation may occur on the inside of church windows especially when heating is installed. This condensation/drying cycles can result in the formation of minute, discrete droplets which then dry out. Any alkali extracted from the glass by the droplets remains as patches on the surface to form nuclei so that the droplets in the next phase of condensation occur at exactly the same spots. Solutions of high pH could then build up at each droplet site causing attack at those points - this may be an explanation of the origin of pitting (see Figure 3.4. and chapter 2.1)

Otro mecanismo de formación de picaduras y de fenómenos de corrosión puede ser el ataque por microorganismos. La mayoría de las actuaciones de los microorganismos podrían asignarse al agua suministrada por vía del mycelium fungal. Se supone que los hongos actúan como agentes de transporte del agua y, por lo tanto, se comportan como fuerzas de hidratación comparables a la acción de una hebra de lana. Además de suministrar agua, las bacterias y hongos actúan como agentes físicos y como agentes químicos en la formación de varios ácidos, entre los que los ácidos cítrico y oxálico son los más importantes. Los líquenes, algas, hongos y bacterias pueden metabolizar, lixiviar, acumular y redepositar calcio, potasio, magnesio, manganeso, etc.

Obviamente, el crecimiento orgánico en ambas caras de la ventana de vidrio se produce en un entorno cálido y húmedo y cuando existe un suministro mínimo de elementos y nutrientes biológicamente esenciales. El ataque de los microorganismos puede dar lugar a modelos especiales de grabado, bioperforaciones (oquedades), descalcificaciones, teñido (oscurecimiento) y depósitos, como de oxalato cálcico.

Los fenómenos de oscurecimiento de las vidrieras aún no son bien conocidos. Se ha discutido si la luz UV da lugar a reacciones de oxidación-reducción de los óxidos de manganeso y de hierro que se depositan a lo largo de las microfisuras de la capa de gel y pueden originar una opacidad completa.

Los inadecuados tratamientos previos de conservación, como por ejemplo las limpiezas mecánica o química, pueden dañar la superficie del vidrio creando arañazos donde se inician los procesos de corrosión o en los que aumenta la lixiviación de iones.

3. EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

En los estudios de conservación, la evaluación de la agresividad y poder de corrosión del entorno es clave desde varios puntos de vista. La investigación básica sobre la interacción entre los materiales y las tensiones ambientales en una zona muy localizada o del conjunto arquitectónico puede aportar un conocimiento detallado de los fenómenos de deterioro y de los mecanismos de corrosión. La relación de corrosión entre situaciones de tensiones específicas y los procesos resultantes de deterioro pueden ser esenciales para tomar medidas de protección adecuadas. La contribución de los efectos corrosivos combinados inducidos por las influencias climáticas, parámetros relacionados con la contaminación y efectos sinérgicos, es también de gran interés para los juicios referentes a sistemas de

Another mechanism for the formation of pits and corrosion phenomena may be the attack by microorganisms. Much of the action of microbiota could be assigned to water supply via the fungal mycelium. It is suggested that fungi serve as transport agents of water and thus are hydrating forces comparable to the action of a thread of wool. In addition to the supply of water bacteria and fungi act as physical agents and as chemical agents through the formation of various acids, among which citric and oxalic acids are the most prominent ones. Lichen, algae, fungi and bacteria can metabolize, leach, accumulate and redeposit calcium, potassium, magnesium, manganese etc..

Obviously organic growth on both sides of the window glass does occur in warm humid environments and when a minimum supply of biological essential elements and nutrients is available. The attack of microorganisms can lead to special etching patterns, biopitting, dealkalisation, staining (darkening) and depositons like calcium oxalate.

The darkening phenomena of windows is not yet understood. It is discussed that the UV light causes oxidation/reduction reactions of manganese and iron oxides which are then deposited along the microfissures of the gel layer and lead to complete intransparency.

Inadequate previous conservation treatments as for example mechanical or chemical cleaning can damage the glass surface by creating scratches where corrosion processes are initiated or can enhance the leaching of ions.

3. EVALUATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT

In conservation research the evaluation of the aggressivity and corrosivity of environments has a major key function from various points of view. Basic investigation of the interaction between materials and the environmental stress at the very spot of a site or building structure can render detailed understanding of deterioration phenomena and corrosion mechanisms. The corrosion relation between specific stress situations and resulting decay processes may be essential for the design of adequate protective measures. The assessment of the combined corrosive effects induced by climatic influences, pollution related parameters and synergetic effects is also of high

protección de los conceptos de conservación ya aplicados.

En el campo de la conservación de vidrieras, la situación se caracteriza por la transferencia de los métodos analíticos normales de los campos de climatología y de ingeniería medioambiental a la investigación de la conservación. Las medidas de parámetros sencillos (temperatura, humedad del aire, efectos de condensación, concentraciones de contaminantes, precipitación y corrientes de agua, examen de los microorganismos) y los espectros de los parámetros medioambientales relevantes se pueden extender tanto como se desee, así como los esfuerzos para analizarlos.

Hasta ahora el conocimiento de conclusiones precisas de estas influencias y del impacto resultante sobre el material, es aún parcial. Para cubrir estas restricciones se busca un concepto alternativo e integrador para las contribuciones al nivel total de tensión. Los estudios usando los materiales originales de las vidrieras se restringen por la heterogeneidad de los fondos, la complejidad de las alteraciones de las capas superficiales y, en la mayoría de los casos, porque la historia exacta de las piezas originales no está documentada.

Por lo tanto, el uso de materiales simulados, llamados sensores de vidrio, ofrece una solución a estos problemas. Estos vidrios experimentan cualitativamente los mismos fenómenos de corrosión, pero en tiempos mucho más cortos. Se puede obtener una situación comparable de objetos diferentes y de situaciones medioambientales. Los sensores de vidrio son vidrios de silicato potásico-cálcico de baja durabilidad, como los de las vidrieras medievales, con una gran sensibilidad frente a las tensiones de la corrosión. Esta técnica, de fácil manejo, es la adecuada para detectar el potencial de impacto combinado. Según la sensibilidad del vidrio dosímetro, se pueden establecer juicios sobre las tensiones de la corrosión y los riesgos de daño en 12 meses.

El principio del **Método de Sensor de Vidrio** se basa en el registro de los impactos combinados del ambiente. La superficie del sensor de vidrio interactúa con su atmósfera directa, causando alteraciones en la capa superficial:

- lixiviación de potasio y de calcio
- formación de una capa de gel
- formación de una costra de corrosión

El grado y la cinética de estas alteraciones, así como la cristalización de la costra de corrosión se corresponden con el nivel de tensión total durante la exposición,

interest for judgements concerning the protective features of already applied conservation concepts.

In the field of stained glass conservation the state of the art is characterised by transferring analytical standard methods from the fields of climatology and environmental engineering into conservation research. Measurements of single parameters like temperature, air humidity, condensation effects, pollutant concentrations, precipitation and run-off water, examination of microbiota - the spectra of relevant environmental parameters as well as the efforts of analyzing them can be extended at pleasure.

Up to now the knowledge about the precise conclusions between these influences and the resulting impact on the material is still fragmentary. To cope with this restrictions an alternative and integrating concept for total stress level assessments was asked for. Studies using the original materials of the stained glass windows are restricted by the heterogeneity of the assets, the complexity of altered surface layers and, in most cases, the exact history of the historic pieces is not documented.

Therefore a solution of these problems is offered by using simulation materials, so called glass sensors, which show qualitatively the same corrosion phenomena but within a much shorter time. A reliable comparability of the different objects and environmental situations can be obtained. The glass sensors are based on low durable potassium-calcium silicate glasses like medieval stained glasses with a high sensitivity against corrosive stresses. The easy to handle technique is able to detect the combined impact potential. Due to the sensitivity of the dosimeter glass, judgements about corrosive stresses and damage risks could be made within 12 months.

*The principle of the **Glass Sensor Method** is the registration of the combined impacts of the environment. The surface of the glass sensor interacts with its direct atmosphere causing alterations in the surface layer:*

- leaching of potassium and calcium*
- formation of a gel layer*
- formation of a corrosion crust*

The degree and kinetics of this alterations as well as the crystallization of the corrosion crust correspond with the total stress level during the exposition.

integrando todas las influencias medioambientales junto con las interacciones sinérgicas. Esto se puede determinar mediante diferentes métodos analíticos rutinarios; los datos se recogen antes y después de la exposición del sensor de vidrio. Los dos efectos mayores de la corrosión, la capa de gel lixiviada y el aumento de la costra cristalina de corrosión (sulfatos hidratados de potasio y calcio) hacen aumentar la intensidad de la banda de absorción de los grupos OH⁻ en el espectro IR del vidrio estudiado. Cuanto mayor es el aumento de la banda de absorción de los OH⁻, mayores son las tensiones de la corrosión. Las investigaciones microscópicas adicionales también permitirán hacer estimaciones cualitativas y semicuantitativas sobre el grado de corrosión.

El Método de Sensor de Vidrio es muy valioso en el campo de la conservación de vidrieras. Por ejemplo, para estimar la efectividad de los acristalamientos protectores que son, hasta ahora, una medida de protección aceptada. Por ejemplo, se han investigado con sensores de vidrio tres tipos diferentes de acristalamientos ventilados (ventilación interna, sin ventilación y ventilación externa). Los resultados mostraron claramente (figura 4) que la mayor eficacia se obtiene con un acristalamiento protector ventilado internamente, mientras que la ventilación externa no presentó efectos protectores (la posición 2 presenta casi las mismas tensiones de corrosión que la posición externa 4). La menor eficacia la presentaron los acristalamientos protectores no ventilados; aquí, la posición 2, es incluso peor que sin acristalamiento protector y da lugar a un avance de la corrosión. Las barras de la figura 4 representan las tensiones de la corrosión a las que se exponen diferentes caras de la vidriera (posición 1 = cara frontal de la vidriera; posición 2 = cara posterior de la vidriera, da información del efecto protector conseguido; posición 4 = cara posterior del acristalamiento protector frente a

integrating all effective environmental influences as well as their synergetic interactions. This can be determined by different analytical routine methods; the data are collected before and after exposure of the glass sensors. The two major corrosion effects, the leached gel layer and the increasing crystalline corrosion crust (K-Ca sulfate hydrates) cause an increase in the intensity of the OH absorption band in the infrared spectrum of the examined glass. The higher the increase in the OH absorption band the higher the corrosive stress. Additional microscopical investigations allow qualitative and semiquantitative estimations about the degree of corrosion, too.

The Glass Sensor Method is a very valuable tool in the field of stained glass conservation. For example to estimate the effectiveness of protective glazings which are meanwhile a widely accepted protection measure. For example three differently ventilated types of protective glazings (internal ventilation, no ventilation and an external ventilation) were investigated with glass sensors. The results (Figure 4) showed clearly that the best efficiency is obtained with an internally ventilated protective glazing whereas the external ventilation shows no protective effect (position 2 has nearly the same corrosive stress as the outdoor position 4). The worst efficiency exhibits the nonventilated protective glazing - here the situation for the position 2 is even worse than without protective glazing and will lead to an enhanced corrosion progress. The height of the bars in Figure 6 represents the corrosive stresses to which the different sides of a stained glass window are exposed (position 1 = front side of original stained glass window; position 2 = reverse side of original stained glass window, gives information about achieved protective effect; position 4 = reverse side of protective glazing facing outdoor

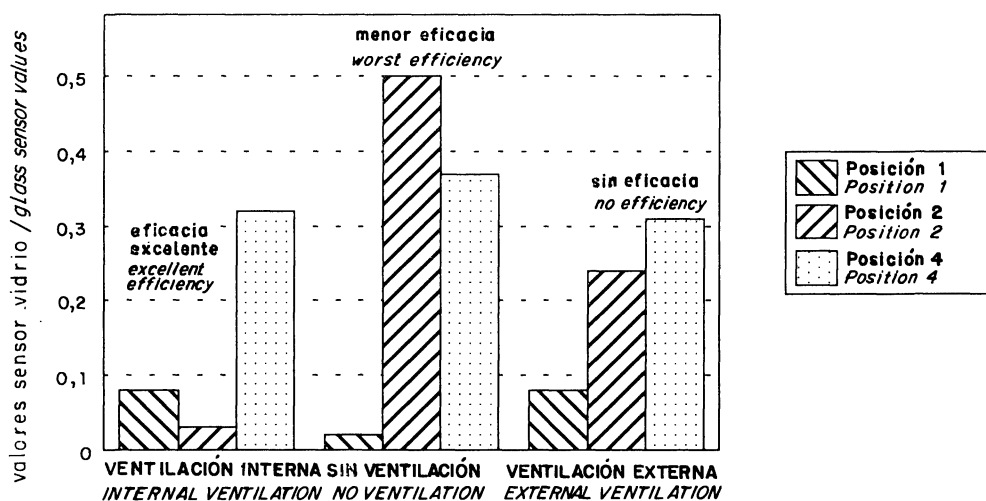


Fig. 4.- Eficacia de diferentes tipos de ventilación de acristalamientos protectores.

Fig. 4.- Efficiency of different ventilation types of protective glazings.

las condiciones externas). Hasta ahora se ha investigado un gran número de acristalamientos protectores mediante sensores de vidrio, resultando que la tendencia general indica que los acristalamientos protectores internamente ventilados son más eficaces que los ventilados externamente o que los no ventilados. Sin embargo, cada vidriera y su acristalamiento protector permanecen en una posición única en lo que respecta a su situación global climática, rayaduras, ambiente interior, etc. y, por lo tanto, necesita su propia evaluación del efecto protector que se alcance.

4. CONCLUSIONES

El proceso de corrosión es un mecanismo muy complejo. La gran cantidad de factores que provocan la corrosión se conoce a fondo, aunque todavía se desconocen ciertas influencias que pueden deteriorar el maravilloso testimonio de la Edad Media. Puesto que la contaminación medioambiental es el principal factor que acelera el proceso de corrosión, es necesario proteger las vidrieras históricas con acristalamientos protectores altamente eficientes y evaluar las tensiones ambientales a las que están expuestas, a fin de preservarlas para las generaciones venideras.

5. AGRADECIMIENTOS

La autora tiene el gusto de agradecer al *Instituto Português do Património Arquitectónico e Arqueológico* de Lisboa su invitación al *Encontro Internacional do Vitral* en Batalha, abril 1995. Asimismo agradece al Dr. D. Pedro Redol, del Museu do Monastério de Santa Maria da Vitoria, su organización y excelente colaboración.

6. BIBLIOGRAFÍA

Corrosión del vidrio:

- (1) G. NEWTON AND S. DAVISON: *Conservation of Glass*, Butterworths, London 1989.
- (2) SCHOLZE: *Glas - Natur, Struktur, Eigenschaften*. Springer Verlag Berlin 1988.
- (3) W. E. KRUMBEIN, C.E. URZI, C. GEHRMANN: *Biocorrosion of Antique and Medieval Glass*, *Geomicrobiology J.* 9 (1991) 139-160.
- (4) S. FITZ: *Glass objects - Causes, Mechanisms and Measurements of Damage*; Science, Technology and European Cultural Heritage, Butterworth-Heinemann, Oxford 1991.
- (5) H. MARSCHNER: *Glaskonservierung - Historische Glasfenster und ihre Erhaltung*, Arbeitsheft 32, Bayer. Landesamt für Denkmalpflege 1985.
- (6) W. VOGEL: *Glaschemie*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.

glazings were investigated by glass sensors which resulted in the general trend that internally ventilated protective glazings are of higher efficiency than externally or nonventilated types. But still every stained glass window and its protective glazing stand in a unique situation concerning overall climate situation, size of slots, indoor climate etc. and needs therefore its own evaluation of the achieved protective effect.

4. CONCLUSIONS

The corrosion process is a very complex mechanism. A lot of factors which promote corrosion are well known but still not all the entire influences which may deteriorate the wonderful testimonies of the Middle Ages. Since environmental pollution is a main factor for the enhanced corrosion process it is necessary to protect the historic windows with highly efficient protective glazings and to evaluate the environmental stresses to which they are exposed in order to save them for the next generations.

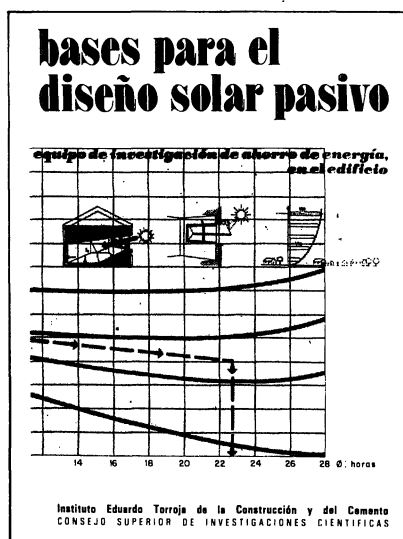
5. ACKNOWLEDGEMENT

The author likes to thank the Instituto Português do Património Arquitectónico e Arqueológico, Lisbon for the invitation to the seminar Encontro Internacional do Vitral in Batalha, April 1995. For the organisation and good collaboration, i would like to thank Dr. Pedro Redol from the Museu do Monastério de Santa Maria da Vitoria, Batalha.

- (7) SANDERS AND L.L. HENCH: Mechanisms of Glass Corrosion, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 373.
- (8) Gemeinsames Erbe - Gemeinsam Erhalten, 1. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern, Programm "Glasschäden"- Untersuchungen zur Konservierung mittelalterlicher Glasfenster, Champs-sur- Marne (1993) 197 -299.
- Evaluación del impacto medioambiental:
- (9) D. R. FUCHS, H. PATZELT, G. TÜNKER AND H. SCHMIDT: Model glass test sensors - a new concept to investigate and characterize external protective glazings. News Letters CVMA, 41/41 (1988) 27-29.
- (10) D. R. FUCHS, H. RÖMICH AND H. SCHMIDT: Glass sensors - Assessment of complex corrosive stresses in conservation research. Materials Issues in Art and Archaeology II; Eds. P. B. Vandiver, J. Druzik, G. S. Wheeler; Mat. Res. Soc. Symp. 185 (1991) 239-251.
- (11) D. R. FUCHS, H. RÖMICH, P. TUR UND J. LEISSNER: Konservierung historischer Glasfenster - Internationale Untersuchungen neuer Methoden. Forschungsbericht UFO-PLAN-Nr. 108 07 005/03, 1991.
- (12) VDI-Richtlinie 3955, Blatt 2: Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe: Exposition von Glassensoren, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1992.
- (13) J. LEISSNER AND D. R. FUCHS: Glass sensors - A European study to estimate the effectiveness of protective glazings at different cathedrals. I Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación. I. Canarias 1 (1992) 285-290.
- (14) J. LEISSNER AND D. R. FUCHS: Investigations by glass sensors on the corrosive environmental conditions at stained glass windows with protective glazings in Europe. Materials Issues in Art and Archaeology III; Eds. P.B. Vandiver, J. Druzik, G. S. Wheeler and I. Freestone; Mat. Res. Soc. Symp. 267 (1992) 1031-1038.

* * *

publicación del IETCC/CSIC



Equipo de Ahorro de Energía
en el edificio

Dirección y coordinación:
Arturo García Arroyo

M.^a José Escorihuela
José Luis Esteban
José Miguel Frutos
Manuel Olaya
Bernardo Torroja

selectividad en la aplicación de los sistemas y procedimientos pasivos dando origen a un ecumenismo arquitectónico solar, al margen de las condiciones climáticas y funcionales específicas de cada caso y lugar.

En este libro, utilizando criterios y metodología pedagógicos, se dan los fundamentos e instrumentos teórico-prácticos necesarios para el planteamiento de todo proyecto arquitectónico solar pasivo, de acuerdo con los principios éticos y económicos de conservación y ahorro de energía. Es decir: respeto de los presupuestos bioclimáticos, búsqueda de la máxima captación y acumulación de la radiación solar, y esmero en el aislamiento térmico de los cerramientos.

Un volumen encuadernado en cartulina ibiza plastificada, a cinco colores, de 16 x 23 cm, compuesto de 216 páginas, 217 figuras, 87 gráficos, 19 tablas y 10 cuadros.

Las dificultades de suministro y el alto coste de los productos energéticos convencionales han despertado la atención de los usuarios, técnicos e industriales de la edificación hacia los procedimientos y sistemas en que se basa el aprovechamiento de otras fuentes alternativas de energía, principalmente la solar. Esto ha generado un rápido desarrollo industrial y comercial que, en opinión de los autores de este libro, arrastran los siguientes defectos: un mimético tecnologismo respecto de los sistemas convencionales que violenta las peculiaridades de la energía solar (baja densidad y variabilidad en el tiempo), y una escasa